

EAKU

PCT/JP99/01429

23.03.99

日本特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 21 MAY 1999  
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年 3月27日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第122661号

出願人  
Applicant(s):

上野 智雄

09/646988

09/646988

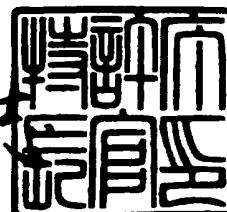
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平11-3024650

【書類名】 特許願  
【整理番号】 001  
【提出日】 平成10年 3月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明の名称】 成膜方法  
【請求項の数】 11  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区佃2-2-11-3509  
【氏名】 上野 智雄  
【特許出願人】  
【郵便番号】 999-99  
【住所又は居所】 東京都中央区佃2-2-11-3509  
【氏名又は名称】 上野 智雄  
【電話番号】 03-3534-1390  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【書類名】明細書

【発明の名称】成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】複数原子から構成される気体分子を基板上に供給する成膜方法において、前記気体分子の原子状化に必要なエネルギーよりも高い準安定エネルギー準位を有する不活性ガスと前記気体分子との混合ガス雰囲気中でプラズマを発生させて、前記気体分子を原子状化させることを特徴とする成膜方法。

【請求項2】請求項1において、前記気体分子が酸素分子であることを特徴とする成膜方法。

【請求項3】請求項1において、前記気体分子が窒素分子であることを特徴とする成膜方法。

【請求項4】請求項1または2または3において、前記混合ガス中の前記不活性ガスの分子数密度が前記気体分子の分子数密度の少なくとも同等を超えることを特徴とする成膜方法。

【請求項5】請求項1または2または3または4の成膜方法において、前記基板がシリコン基板であつてかつ前記気体分子が成膜するシリコン化合物の構成元素を含んでいることを特徴とする成膜方法。

【請求項6】請求項5において、前記シリコン化合物中のシリコン元素の少なくとも一部の原子が前記原子状化した気体分子から供給されることを特徴とする成膜方法。

【請求項7】請求項5において、前記シリコン化合物がシリコン酸化膜であることを特徴とする成膜方法。

【請求項8】請求項7において、前記不活性ガスと前記気体分子の組合せがクリプトン(Kr)と酸素分子であり、これによってシリコン基板を酸化することを特徴とする成膜方法。

【請求項9】請求項7において、前記不活性ガスと前記気体分子の組合せがキセノン(Xe)と酸素分子であり、これによってシリコン基板を酸化することを特徴とする成膜方法。

【請求項10】請求項5において、前記シリコン化合物がシリコン窒化膜であり

、前記不活性ガスと前記気体分子をヘリウム（He）と窒素分子の組み合わせとすることによってシリコン基板を窒化することを特徴とする成膜方法。

【請求項11】請求項5において、前記シリコン化合物がシリコン酸窒化膜であることを特徴とする成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

材料・デバイス開発における成膜技術の役割は大きい。中でもULSIをはじめとする電子デバイスでは、微細加工技術を駆使した超高集積化の流れの中で、新しい成膜技術の確立が求められている。従来から、材料・デバイス開発における成膜方法としては、CVD法などに代表されるような、基板上に作製する膜の構成元素すべてを外部から供給する手法や、熱酸化法などに代表されるような、外部から供給する元素を基板原子と反応させ成膜する手法が用いられている。両者とも、外部から供給する元素は、分子状の形態で真空容器内導入されているのが現状である。

【0003】近年の素子の微細化は、その成膜プロセスにも大きな制限を課すようになり、特に、プロセス温度の低温化の要求が深刻になってきている。プロセス温度が高温である大きな要因の一つとして、外部から供給する元素を分子状で供給していることが挙げられる。すなわち、成膜に本来必要なものは、供給する分子を構成する一部の原子のみであるか、あるいは原子状に解離された状態の元素であることが多い。従来の成膜技術は、加熱された基板近傍で、初めて供給した分子を解離する手法が一般的であり、解離のエネルギーを基板温度に求めていたが故に、プロセスの低温化にもおのずから限界があった。

【0004】構成元素すべてを外部から供給し、基板上に堆積させる成膜技術においては、低温化のアプローチとして、スパッタ法やプラズマCVD法などのプラズマを使った成膜方法が提案され、一部のプロセスでは実際に用いられている

。前者は、プラズマエネルギーを利用して、固体状ターゲットをエッティングし、それを基板上に堆積せるものであり、後者は供給される原料ガスをプラズマエネルギーにより分解し、基板上に堆積せるものである。これらは、供給する原料をあらかじめ解離させた上で基板上に供給するという点で、上記問題点を解決する有力な成膜方法である。

【0005】一方、外部から供給する元素を基板原子と反応させて成膜する代表例であるシリコン基板の熱酸化工程は、MOSFETのゲート酸化膜形成プロセスとして広く用いられてきている。この工程は酸素（分子）雰囲気でシリコン基板を800°C以上の温度に維持することで得られ、良質なゲート絶縁膜を容易に形成できた。この方法で形成されたシリコン酸化膜は熱酸化膜と一般的に呼ばれている。この方法を記述した例としては、B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys., 36巻(1965年)3770頁やW. E. Beadle, J. C. C. Tsai and R. D. Plummereds., Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology, John Wiley & Sons社出版, (1985年)がある。このような高温、大活性化エネルギーを有するプロセスが現在使用されている最大の理由は、形成されたシリコン酸化膜／シリコン界面が良好な電気的特性を示すことにある。

【0006】シリコン基板上にシリコン酸化膜を低温で形成する手法は、前述のスパッタ法やプラズマCVD法などの基板上に直接堆積する手法を中心に数多く試みられているが、界面特性を記述する代表的な指標である界面準位密度( $D_{it}$ )の値は一般的に極めて悪い。この理由は、 $D_{it}$ 値に直接結びつくSi表面のダングリング・ボンドが、シリコン酸化膜／シリコン界面形成後も残るためであり、一部CVD法などでは水素原子によって終端される場合もあるが、その後の400°C程度のプロセスで容易に結合が切れ、長期信頼性に欠ける面があり、LSIのゲート酸化膜作製に適用するには問題がある。

【0007】外部から供給する元素をあらかじめプラズマ中で解離させ、基板原子と反応させることにより、プロセスの低温化を図った例もある。しかしながら

一般にプラズマ中では、極めて広いエネルギー分布を有しており、複数原子から構成される分子をプラズマ内に供給すると、分子状イオンを含む様々な活性種が生成されることが知られている。この手法で形成した膜は、一般に特性があまり良好ではなく、特に、MOSFETのゲート酸化膜のような過酷な使用状況にさらされるような用途には、ほとんど使用例がない。

【0008】シリコン酸化膜以外の絶縁膜としてはチッ化シリコンがゲート絶縁膜やパッシバーション膜として用いられる。チッ化シリコンの形成方法は上記シリコン酸化膜と同様に多様である。チッ化シリコンをゲート絶縁膜に用いる場合にはシリコン／チッ化シリコン界面の界面準位の多さが問題となるので界面構造をシリコン／酸化シリコン／チッ化シリコンとすることが一般的である。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

近年の素子作製における一連の成膜プロセスの低温化要求が深刻になってきている。この要請に答えるために、すべての成膜プロセスに共通したプロセス温度の低温化技術を構築するという課題がある。

【0010】近年、MOSFETの微細化、駆動電源の低電圧化が極限まで進むと従来の熱酸化膜では特性が不十分となってきた。その理由の1つは800°Cで数十分という高温の熱処理である。微細化によってMOSFET半導体中の不純物プロファイルがより浅く精密に制御する必要がでてきていると上記熱処理での不純物プロファイルの崩れが問題となってしまう。加熱温度が低いCVDやスピッタ法ではダングリングボンドが多く絶縁特性や界面特性が劣ることはすでに述べた通りである。このようにMOSFETの微細化によって高温の熱処理が許容されなくなった結果として良好な絶縁膜がなくなってしまった課題がある。

【0011】MOSFETを取り巻く環境の変化による課題が発生している。生産の効率化のために大口径ウェーハを使用するようになると、大口径ウェーハ全面でのMOSFET特性の均一化を満たさなければならない。大口径ウェーハに対応した大型の装置で、従来の熱酸化法を用いて酸化膜を形成する際、約1.1eVという比較的大きな活性化エネルギーは、温度のゆらぎに対する反応速度の大きな変化を引き起こす。これは大口径ウェーハにおける膜厚均一性を確保する

ことが難しいことを意味する。1チップ当たりのMOSFET個数が増加して複雑な演算処理を行うようになると個々のMOSFET特性ばらつきの許容が厳しくなっていることを考え合わせると大口径ウェーハで多数のMOSFETを形成するに適した良好な絶縁膜がなくなってしまった課題がある。

【0012】低温で作製した絶縁膜をゲート酸化膜として適用するためには、 $D_{it}$ 値の低減が必須であり、電気特性を維持するには高温プロセスを使わざるを得ないのが現状である。ウェーハサイズが小さく、微細加工技術も進んでいない状況下では、電気特性を優先するため、高温で、かつ活性化エネルギーの大きなプロセスが使われてきたが、今後のさらなる微細化、ウェーハの大口径化に向けて、電気特性を犠牲にすることなく、低温でかつ活性化エネルギーの小さなプロセスを構築する必要がある。

【0013】成膜プロセスの低温化を実現するためには、その膜を構成している元素を含んだ分子をあらかじめ原子状に解離して供給する手段が考えられる。一方、複数原子から構成される分子は、その基底状態としての分子状態から上のエネルギー状態を有する場合には、分子状態を維持したまでの励起状態（分子励起）、分子状態を維持したまでのイオン化状態（分子イオン化）、原子同士が完全に解離した状態（原子状化）の数多くの状態を取りうる。この際、分子に直接プラズマ等でエネルギーを供給すると、エネルギーの低い順番から順にそれぞれの取りうる状態に励起されていく。従って、ある状態、例えば原子状化を引き起こそうとしても、必ず他の低い励起状態を伴うか、あるいは原子状化のエネルギーが大きい場合には、いくらエネルギーを供給してもほとんど原子状化が起こらないという課題がある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の各原子への解離方法では、各分子の原子状化エネルギーに対応した大きな準安定準位を有する不活性ガスが、あらかじめプラズマエネルギーを吸収し、そのエネルギーを分子に与えるため、分子は直接高いエネルギー状態に励起されることになり、容易に原子状化が起こる。

##### 【0015】酸素分子にエネルギーを与えて解離し、原子状酸素を形成する場合

、その解離のエネルギーにより、原子状酸素は、エネルギーの小さな順に $O^3P$ 、 $O^1D$ 、 $O^3S$ 等の状態を取り得る。これらの原子状酸素はそれぞれ活性度合いが違うため、各種酸化反応に適用した場合、その酸化速度や機構の違いが期待される。準安定状態の異なる様々な不活性ガスを酸素に添加しプラズマ状態になると、生成される原子状酸素の種類が制御できることになる。

【0016】分子を効率よく原子状化させるためには、プラズマからのエネルギーを、直接前記分子が得ることを防止し、添加する不活性ガスが受け取ることにより、無駄な分子励起を省くことができる。そのためには、前記不活性ガス比率を前記分子に比べて少なくとも同等以上供給することにより、高効率原子状化が可能となる。

【0017】本発明の一部である絶縁膜形成方法においては、シリコン基板表面にシリコン化合物からなる絶縁膜の構成元素をプラズマ中のエネルギーを用いて気体分子を原子状にして供給する際に、前記構成元素の原子状化に必要なエネルギーよりも高いエネルギー状態にプラズマエネルギーを一時的に吸収して放出する性質を有する不活性ガスからの放出エネルギーによって前記構成元素の原子状化を行う。従って、プラズマが含有する多様な大きさのエネルギーによって前記構成元素が分子状励起、分子状イオン化等様々な励起状態となることを抑制して最も高いエネルギー状態である解離（原子状化）状態に反応を純粹化することができる。ところで、前記解離（原子状化）した構成元素がシリコン基板と反応する場合には前記構成元素が酸素の場合は酸化、窒素の場合には窒化という反応が起きる。これらの反応は活性化エネルギーが低いために低温のシリコン基板上においても容易に起き、温度に関して反応の差違が少ない。またこれらの反応は、シリコン-シリコン結合を切ってシリコン-酸素あるいはシリコン-窒素の結合を生成するという繰り返しだることから、絶縁膜／シリコン界面および絶縁膜中のダングリングボンドが少なく、界面準位密度が低く、絶縁特性に優れた絶縁膜をシリコン基板上に形成できる。この結果、低温のシリコン基板上に均一に特性の優れた絶縁膜を形成できる。

【0018】

【発明の実施の形態】

## 実施例1

図1に本発明の成膜方法に係わる成膜装置の構成図を示す。本実施例では、ヘリウム(He)と水素(H<sub>2</sub>)の混合プラズマから高効率に供給される原子状水素を用いて白金(pt)基板上に高濃度の水素を含有したpt薄膜を作製する成膜方法について説明する。図1において、1は真空容器である。この真空容器には水素とHeの混合ガスがフレキシブルチューブ2を通じて導入される。この混合ガスは、マイクロ波キャビティ3が取り付けられた石英管4内でプラズマ状態になる。マイクロ波キャビティ3が取り付けられた石英管4は、真空容器1の右側に装着されたフランジ5に取り付けることも可能であり、対極に取り付けられた分光器6によりプラズマ中の発光分析も可能となっている。真空容器内部に設置された板状Ptである基板7が同じく真空容器内部に設置された加熱ホルダー8の上に固定されている。

【0019】図1の装置において、まず、ポンプ100を用いて真空容器1の真空度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空中で前記加熱ホルダー8を昇温することで板状Ptである基板7を300℃に加熱する。HeとH<sub>2</sub>の混合ガスを石英管4を通じて真空容器1内に導入する。HeとH<sub>2</sub>を導入する際、その分子数密度比率は1:1である。混合ガス導入によって真空中度は1 Torrとなる。石英管4にマイクロ波キャビティ3を通じて2.45GHz、100Wのマイクロ波を導入し、HeとH<sub>2</sub>の混合プラズマを発生させる。発生した原子状水素がPt基板上に供給され、Pt膜の表面に、高濃度の水素を含有したPt膜が成膜される。

【0020】上記成膜方法の過程についてさらに詳細に述べる。図2にはプラズマのエネルギーが効率的に水素分子の原子状化に使われる過程をエネルギー図で示している。図2においてHeの励起レベルは基底状態よりも19.82eV高い。一方、基底状態の水素分子は、約19eV程度のエネルギーを得ることにより、原子状水素に解離する。解離された励起状態の原子状水素(H<sup>\*</sup>)は、121.6nmの真空紫外光を放出し基底状態の原子状水素となる。本実施例のように、プラズマ中のHe原子数がH<sub>2</sub>原子数に比べて遜色無く存在する場合には、H<sub>2</sub>分子が励起したHe原子からエネルギーを受け取ることにより、高効率で原

子状化が起こる。しかしながらプラズマ中に水素分子が単独で存在する場合には、分子状態のままの励起が支配的となり、原子状水素の生成効率は極めて低い。

【0021】図3に、He-H<sub>2</sub>系の混合ガスがプラズマ中で効率的に原子状水素を生成している様子を示している。この測定は、図1におけるマイクロ波キャビティ3および石英管4を取り付け、プラズマ内の発光の様子を分光器6によって測定したものである。水素分子単独でプラズマを発生させた場合に比べて、原子状水素生成の尺度となる121.6 nmの発光強度が増大し、分子励起の尺度である160 nm近辺の発光が減少していることが観察される。

#### 【0022】実施例2

本発明に係る絶縁膜の形成方法の一実施例について、図4を用いて説明する。本実施例に於いては、絶縁膜上に形成されたアルミニウム(A1)配線をパッシベーションするために、低誘電率材料であるSiOF膜を低温で形成する方法について説明する。図4において、9は真空容器である。図1におけるフレキシブルチューブ2、マイクロ波キャビティ3、石英管4を組み合わせたプラズマ発生装置が10、11、12の3個取り付けてある。図1と同様、分光器13、基板14、および加熱ホルダー15が取り付けてある。

【0023】図4の装置において、ポンプ100を用いて真空容器9の真空中度を $1 \times 10^{-4}$  Torr以下に排気する。加熱ホルダー15を200°Cに昇温し、基板14を加熱する。ここで基板14は、A1膜を絶縁体膜上に堆積後パターニングした、A1配線が露出しているものである。プラズマ発生装置10、11、12それに、シラン(SiH<sub>4</sub>) + アルゴン(Argon)、酸素(O<sub>2</sub>) + キセノン(Xe)、フッ素(F<sub>2</sub>) + クリプトン(Kr)の各混合ガスを供給し、2.45 GHz、100 Wのマイクロ波によりそれぞれにプラズマを発生させる。プラズマ発生装置10、11、12から原子状のシリコン(Si)、酸素(O)、フッ素(F)を各々発生させ基板上に供給することにより、低誘電率のSiOF膜が形成できる。SiOF構成元素の組成をそれぞれの原子状化率を換えることにより制御し、誘電率を制御できる例もある。

#### 【0024】実施例3

本発明に係る強誘電体薄膜の形成方法の一実施例について説明する。本実施例に

用いた強誘電体薄膜形成装置を図5に示す。本実施例に於いては、白金(Pt)／酸化マグネシウム(MgO)積層構造を有する下地膜上に、酸化物強誘電体であるPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>膜を成膜する方法について説明する。図5において、16は真空容器、17はプラズマ発生装置である。真空容器内に設置されたPt/MgO積層構造を有する基板18が加熱ホルダー19の上に固定されている。また、3本のガス導入口20が真空容器に備え付けられている。

【0025】図5の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器16の真空度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー19を昇温することで基板18を450℃に加熱する。ガス導入系20からテトラエチル鉛(TEL:Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)、ジルコニウムテトラターシャリーブトキサイド(BOZ:Zr(t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)、およびチタニウムテトライソプロポキサイド(POT:Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)をそれぞれ真空容器16内に導入する。さらに酸化ガスとしてネオン(Ne)と酸素(O<sub>2</sub>)の混合ガスをプラズマ発生装置17を通して真空容器16内に導入する。Ne+O<sub>2</sub>混合プラズマから得られる原子状酸素と、各原料ガスとが真空容器16内で反応し、基板18上にPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>膜が堆積する。O<sub>2</sub>分子単独でプラズマを発生させたときに比べ、混合ガスプラズマを用いることで膜中の酸化状態が大幅に改善された。

#### 【0026】実施例4

本発明に係る化合物半導体膜の形成方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置の原理図を図6に示す。本実施例では、サファイア(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板上に化合物半導体である窒化ガリウム(GaN)膜を成膜する方法について説明する。図6において21は真空容器、22はプラズマ発生装置である。真空容器内に設置されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる基板23が加熱ホルダー24の上に固定されている。また、ガス導入口25が真空容器に備え付けられている。

【0027】図6の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器21の真空度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー24を昇温することでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板23を加熱する。ガス導入口25からガリウム原料を導入する。もう一つの原料である窒素分子はヘリウムガスと混合し、2.

45GHz、100Wのマイクロ波を使ったプラズマ発生装置22内で原子状化される。通常解離しにくい窒素分子を、あらかじめ前記プラズマ発生装置内で原子状化させることにより、GaN成膜におけるバッファー層作製および本成膜とともに従来よりも低温化された。

#### 【0028】実施例5

本発明に関わる非晶質半導体膜の形成方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例1と同一のものである。本実施例においては、ガラス板上に透明電極膜を形成した基板上に太陽電池用非晶質シリコン薄膜を堆積する方法について説明する。従って実施例1の説明図である図1の7は、本実施例ではガラス板上に透明電極膜を形成した基板となる。

【0029】図1の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器1の真圧度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー8を昇温することで透明電極膜／ガラス積層構造基板7を300°Cに加熱する。原料ガスであるシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスを5倍のアルゴン(Ar)ガスで希釈し、石英管4を通じて真空容器1内に導入する。ガス導入によって真空容器1内の真圧度は1 Torrとなる。石英管4にマイクロ波キャビティ3を通じて2.45GHz、100Wのマイクロ波を導入し、SiH<sub>4</sub>とArの混合プラズマを発生させる。プラズマエネルギーの大半をArガスが吸収し、SiH<sub>4</sub>ガスがArの励起状態のエネルギー(11.6eV)のみを受け取ることにより、ほぼすべてが原子状Siの状態に分解され、高品質な非晶質シリコン膜が形成された。

#### 【0030】実施例6

本発明に係るパッシベーション薄膜形成方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置を図7に示す。本実施例に於いては、絶縁膜上に形成されたアルミニウム(Al)配線をパッシベーションするために、シリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)を堆積する方法について説明する。図7において、26は真空容器、27、28はプラズマ発生装置である。絶縁膜上にパターニングされたAl配線構造を有する基板29が真空容器内で加熱ホルダー30の上に固定されている。

【0031】図7の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器26の真

空度を $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下に排気した後、そのまま加熱ホルダー30を昇温することで基板29を300℃に加熱する。シラン(SiH<sub>4</sub>)に5倍のアルゴン(Ar)を添加し、その混合プラズマをプラズマ発生装置27で発生させることにより、実施例5と同様に、SiH<sub>4</sub>ガスが原子状Siへと分解され、真空容器26へ供給される。同様にプラズマ発生装置28に、酸素(O<sub>2</sub>)に20倍のクリプトン(Kr)を添加した混合ガスを供給することにより原子状酸素が生成され、基板29上にSiO<sub>2</sub>膜が堆積される。堆積時の真空容器内の真空度は1 Torr であった。同様に、Ar + SiH<sub>4</sub>、およびヘリウム+窒素で各々形成された原子状のシリコンおよび窒素を用いてシリコン窒化膜が形成された例もある。

### 【0032】実施例7

本発明に係る分子の原子状化を高効率に行う一実施例について説明する。本実施例に用いた装置は実施例1と同一のものである。本実施例においては、水素分子の高効率原子状化について説明する。図8に、ヘリウム(He) + 水素(H<sub>2</sub>)を25:1の混合比でプラズマ中に供給された場合の、H<sub>2</sub>の高効率原子状化を示す発光スペクトルを示す。この測定は、図1におけるマイクロ波キャビティ3および石英管4を取り付け、プラズマ内の発光の様子を分光器6によって測定したものである。He + H<sub>2</sub>を1:1で供給した場合に比べ、He供給量を増大させH<sub>2</sub>供給量を減少させた25:1の混合比の場合、原子状水素生成に伴う121.6 nmの発光強度がさらに飛躍的に増大し、分子励起の尺度である160 nm近辺の発光がさらに押さえられていることが観察される。なお、本実施例は、実施例1にも適応可能であり、実施例2から4の酸素分子、フッ素分子および窒素分子の高効率原子状化に対しても、実施された例がある。

### 【0033】実施例8

本発明に関わるリン(P)ドープシリコン領域の形成方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例1と同一のものである。本実施例においては、図9に示す絶縁膜のパターニングによりソース、ドレイン領域を開口したシリコン基板を、下地基板として用いている。従って実施例1の装置説明図である図1の7は、本実施例では上記シリコン基板となる。

【0034】図1の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器1の真空中度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー8を昇温することで基板7を500℃に加熱する。Pの原料となる $P_2O_5$ ガスをHeと混合させ、石英管4を通じて真空容器1内に導入する。ガス導入によって真空容器1内の真空中度は1 Torrとなる。石英管4にマイクロ波キャビティ3を通じて2.45GHz、100Wのマイクロ波を導入し、 $P_2O_5$ とHeの混合プラズマを発生させる。プラズマエネルギーの大半をHeが吸収し、 $P_2O_5$ へエネルギーを渡すことにより、ほぼすべてが原子状Pの状態にまで分解され、バターニングされた開口部に従来よりも低温でPドープシリコン領域が形成された。なお、上記ガスを $B_2O_3 + Ne$ に換えることにより、ボロン(B)ドープシリコン領域が形成された例もある。

#### 【0035】実施例9

本発明に関するボロン(B)ドープシリコン領域の形成方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例6と同一のものである。本実施例の基板には、シリコン基板を用いている。従って実施例6の装置説明図である図7の29は、本実施例では上記シリコン基板となる。

【0036】図7の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器26の真空中度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー30を昇温することで基板29を500℃に加熱する。Bの原料となる $B_2O_3$ ガスをNeと混合させ、プラズマ発生装置27に導入する。プラズマ発生装置28には、Ar+SiH<sub>4</sub>の混合ガスを導入する。それぞれからB原子およびSi原子が生成され、シリコン基板上にBドープシリコン膜が堆積された。

#### 【0037】実施例10

本発明に関するゲート酸化膜形成方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例1と同一のものである。本実施例においては、図10に示す素子分離したシリコン基板を下地基板として用いている。従って実施例1の装置説明図である図1の7は、本実施例では上記素子分離したシリコン基板となる。

【0038】図1の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器1の真空中度

度を $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー 8 を昇温することで上記素子分離したシリコン基板 7 を 500℃ に加熱する。石英管 4 を通じてアルゴン (Ar) と酸素 (O<sub>2</sub>) を真空容器 1 内に導入する。このとき、Ar と O<sub>2</sub> は 25 : 1 の混合比で合計 100 sccm の流量である。ガス導入によって真空容器 1 内の真空度は 1 Torr となる。石英管 4 にマイクロ波キャビティ 3 を通じて 2.45 GHz、100 W のマイクロ波を導入し、Ar と O<sub>2</sub> の混合プラズマを発生させる。プラズマのエネルギーを多量の Ar が消費し、それを O<sub>2</sub> が受け取ることで、O<sub>2</sub> が原子状化され、上記素子分離したシリコン基板 7 のシリコン開口部において、上記原子状化した酸素とシリコン基板との反応によりシリコン酸化膜が形成される。本実施例でのシリコン基板の酸化において、従来の酸素分子による 800℃ 熱酸化に匹敵する酸化速度が得られた。

#### 【0039】実施例 11

クリプトン (Kr) と酸素 (O<sub>2</sub>) を組み合わせてシリコン基板を酸化する成膜方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例 1 と同一のものである。本実施例においては、実施例 10 と同様に、図 10 に示した素子分離したシリコン基板を下地基板として用いている。従って実施例 1 の装置説明図である図 1 の 7 は、本実施例において、上記素子分離したシリコン基板となる。

【0040】図 1 の装置において、まずポンプ 100 を用いて真空容器 1 の真空度を $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー 8 を昇温することで基板 7 を 500℃ に加熱する。クリプトン (Kr) + 酸素 (O<sub>2</sub>) を 25 : 1 の流量比で合計 100 sccm になるよう供給し、石英管 4 を通じて真空容器 1 内に導入する。ガス導入によって真空容器 1 内の真空度は 1 Torr となる。石英管 4 にマイクロ波キャビティ 3 を通じて 2.45 GHz、100 W のマイクロ波を導入し、Kr と O<sub>2</sub> の混合プラズマを発生させる。プラズマエネルギーの大半を Kr が吸収し、その励起エネルギー (9.92 eV) を O<sub>2</sub> へ渡すことにより、ほぼすべてが原子状酸素の状態にまで解離され、前記素子分離したシリコン基板 7 のシリコン開口部が酸化される。形成された SiO<sub>2</sub> / Si 界面の界面準位密度としては、Dit (mid gap) で  $3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$

・ e V の値が得られた。なお、本実施例において、基板温度を 300°C から 600°C まで変化させて、拡散律速を示す上記酸化反応の活性化エネルギーを調べたところ、約 0.14 e V の値が得られ、基板温度変化に対する酸化速度の変化が極めて小さいことが示された。なお、本実施例において、基板温度を 400°C に設定して酸化を行ったところ、 $D_{it}$  (mid gap) で  $5 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$  の値が得られた例もある。

#### 【0041】実施例 12

キセノン (Xe) と酸素 ( $O_2$ ) を組み合わせてシリコン基板を酸化する成膜方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例 1 と同一のものである。本実施例においては、実施例 10 と同様に、図 10 に示した素子分離したシリコン基板を下地基板として用いている。従って実施例 1 の装置説明図である図 1 の 7 は、本実施例において、上記素子分離したシリコン基板となる。

【0042】図 1 の装置において、まずポンプ 100 を用いて真空容器 1 の真圧度を  $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー 8 を昇温することで基板 7 を 500°C に加熱する。キセノン (Xe) + 酸素 ( $O_2$ ) を 25 : 1 の流量比で合計 100 sccm になるよう供給し、石英管 4 を通じて真空容器 1 内に導入する。ガス導入によって真空容器 1 内の真圧度は 1 Torr となる。石英管 4 にマイクロ波キャビティ 3 を通じて 2.45 GHz、100 W のマイクロ波を導入し、Xe と  $O_2$  の混合プラズマを発生させる。これによって生成された原子状酸素によって、前記素子分離したシリコン基板 7 のシリコン開口部が酸化される。Xe と  $O_2$  混合プラズマを用いた本実施例では、従来の 900°C 熱酸化と同等の酸化速度が得られ、酸化速度という観点において 400°C の低温化が実現された。

#### 【0043】実施例 13

ヘリウム (He) と窒素 ( $N_2$ ) を組み合わせてシリコン基板を窒化する成膜方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例 1 と同一のものである。本実施例においては、実施例 10 と同様に、図 10 に示した素子分離したシリコン基板を下地基板として用いている。従って実施例 1 の装置説明

図である図1の7は、本実施例において、上記素子分離したシリコン基板となる。

【0044】図1の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器1の真空中度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー8を昇温することで基板7を600℃に加熱する。ヘリウム(He) + 窒素(N<sub>2</sub>)を10:1の流量比で合計100 sccmになるよう供給し、石英管4を通じて真空容器1内に導入する。ガス導入によって真空容器1内の真空中度は1 Torrとなる。石英管4にマイクロ波キャビティ3を通じて2.45 GHz、100 Wのマイクロ波を導入し、HeとN<sub>2</sub>の混合プラズマを発生させる。これによって生成された原子状窒素によって、前記素子分離したシリコン基板7のシリコン開口部が直接窒化された。

#### 【0045】実施例14

本発明に関わる酸窒化膜(SiON膜)形成方法の一実施例について説明する。本実施例に用いた成膜装置は、実施例6と同一のものである。本実施例においては、図10に示す素子分離したシリコン基板を下地基板として用いている。従って実施例6の装置説明図である図7の29は、本実施例では上記素子分離したシリコン基板となる。

【0046】図7の装置において、まずポンプ100を用いて真空容器26の真空中度を $1 \times 10^{-5}$  Torr以下に排気する。この真空環境で加熱ホルダー30を昇温することで基板29を600℃に加熱する。クリプトン(Kr) + 酸素(O<sub>2</sub>)を25:1の流量比でプラズマ発生装置27に供給する。プラズマ発生装置28にはヘリウム(He) + 窒素(N<sub>2</sub>)を10:1で供給する。ガス導入によって真空容器26内の真空中度は1 Torrとなる。それぞれのプラズマ発生装置によって生成された原子状酸素および原子状窒素がシリコン基板表面と反応し、良好な界面特性と高誘電率を有するSiON膜が形成された。

#### 【0047】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、複数原子から構成される分子の高効率原子状化が可能なため、前記分子を用いたプロセスの低温化が可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】1種類の分子を原子状化して用いる際の成膜装置の構成図である。

【図2】ヘリウム(H<sub>e</sub>)および水素(H<sub>2</sub>)のエネルギーおよび状態遷移に伴う発光を説明する図である。

【図3】水素(H<sub>2</sub>)にヘリウム(H<sub>e</sub>)を添加したときの発光スペクトルの変化を示す図である。

【図4】3種類の分子を原子状化して用いる際の成膜装置の構成図である。

【図5】3種類の原料と、原子状化した1種類の分子を用いる際の成膜装置の構成図である。

【図6】1種類の原料と、原子状化した1種類の分子を用いる際の成膜装置の構成図である。

【図7】2種類の分子を原子状化して用いる際の成膜装置の構成図である。

【図8】水素(H<sub>2</sub>)に同等を超える量のヘリウム(H<sub>e</sub>)を添加したときの発光スペクトルの変化を示す図である。

【図9】絶縁膜のパターニングによりソース、ドレイン領域を開口したシリコン基板の模式的断面図である。

【図10】素子分離したシリコン基板の模式的断面図である。

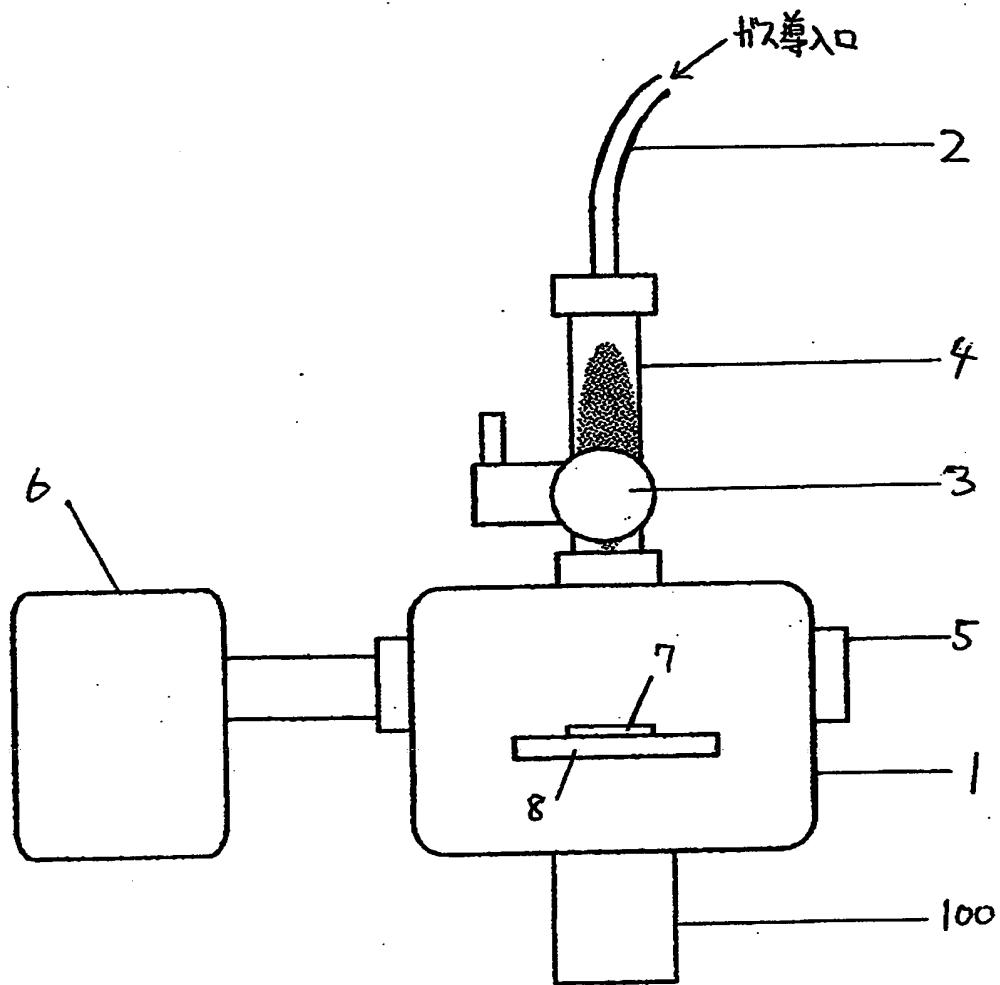
## 【符号の説明】

- |            |              |
|------------|--------------|
| 1          | : 真空容器       |
| 2          | : フレキシブルチューブ |
| 3          | : マイクロ波キャビティ |
| 4          | : 石英管        |
| 5          | : フランジ       |
| 6          | : 分光器        |
| 7          | : 基板         |
| 8          | : 加熱ホルダー     |
| 9          | : 真空容器       |
| 10, 11, 12 | : プラズマ発生装置   |
| 13         | : 分光器        |

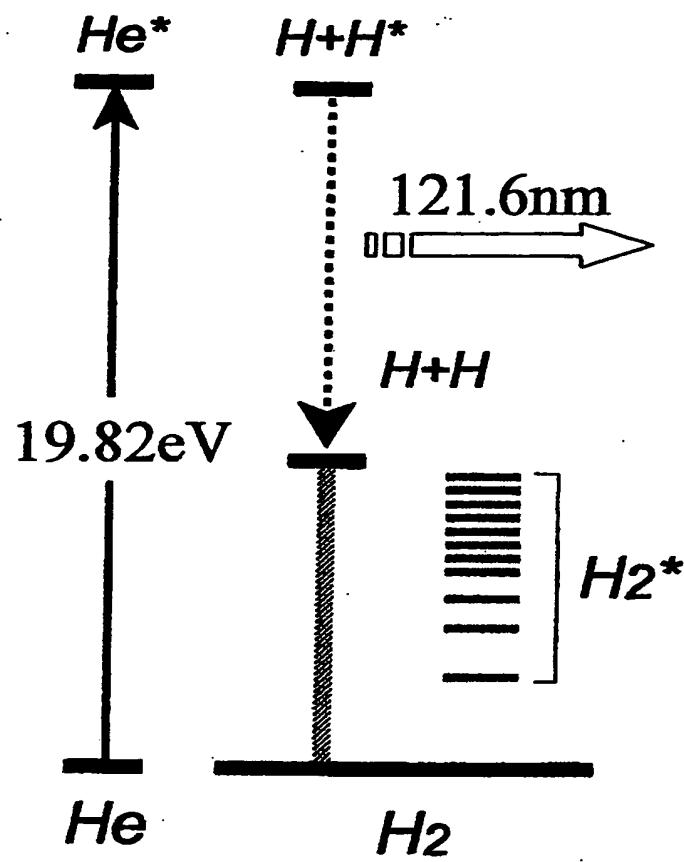
- 14 : 基板  
15 : 加熱ホルダー  
16 : 真空容器  
17 : プラズマ発生装置  
18 : 基板  
19 : 加熱ホルダー  
20 : ガス導入口  
21 : 真空容器  
22 : プラズマ発生装置  
23 : 基板  
24 : 加熱ホルダー  
25 : ガス導入口  
26 : 真空容器  
27, 28 : プラズマ発生装置  
29 : 基板  
30 : 加熱ホルダー  
31 : 絶縁膜  
32 : シリコン基板  
33 : 絶縁膜  
34 : シリコン基板  
100 : ポンプ

【書類名】 図面

【図1】

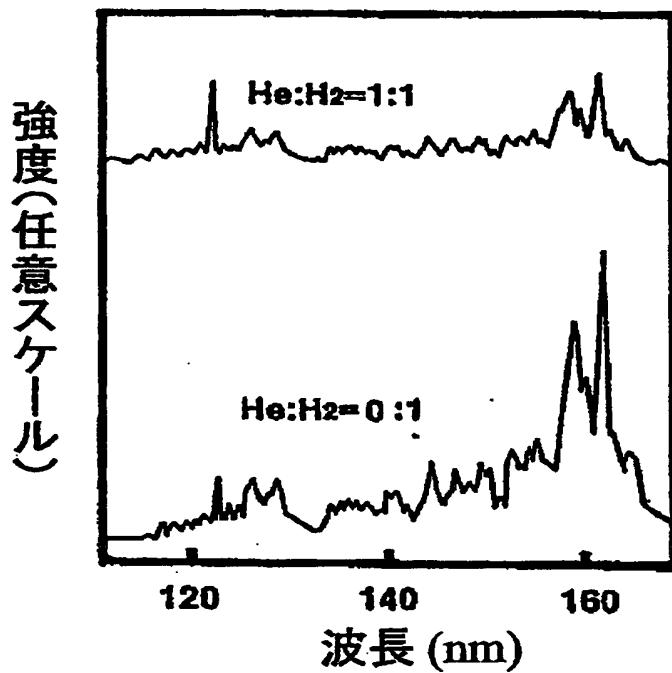


【図2】

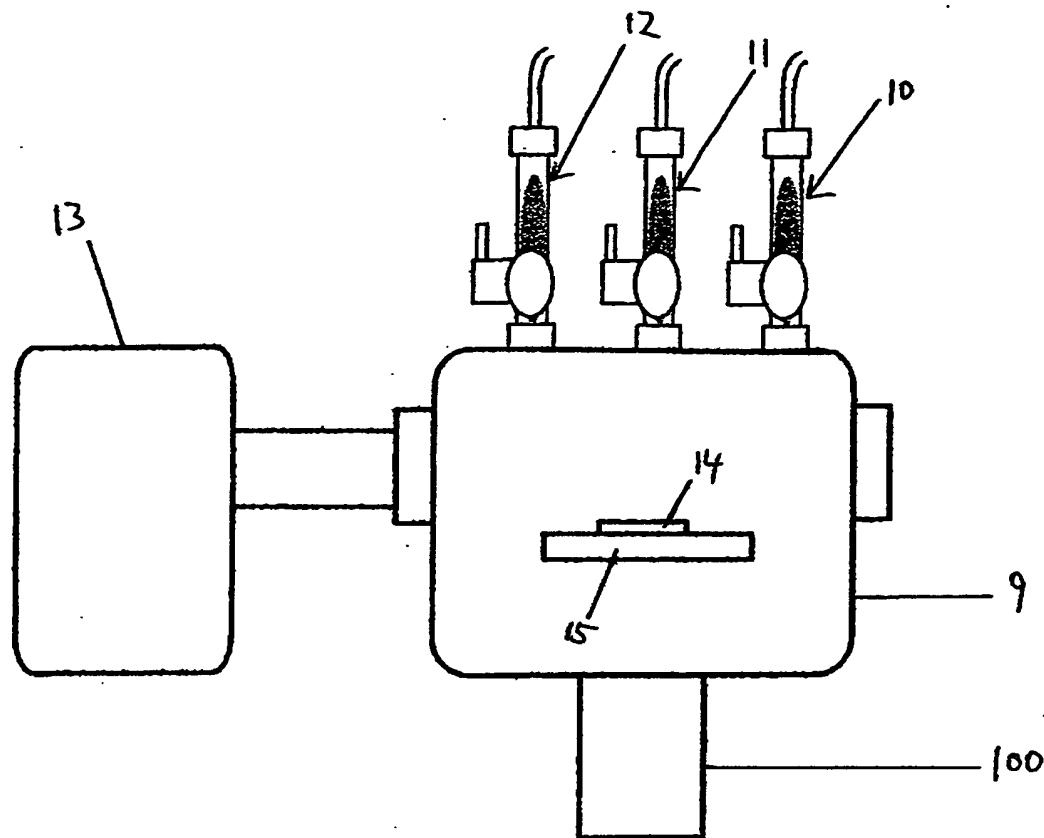


エネルギー図と遷移に伴う発光

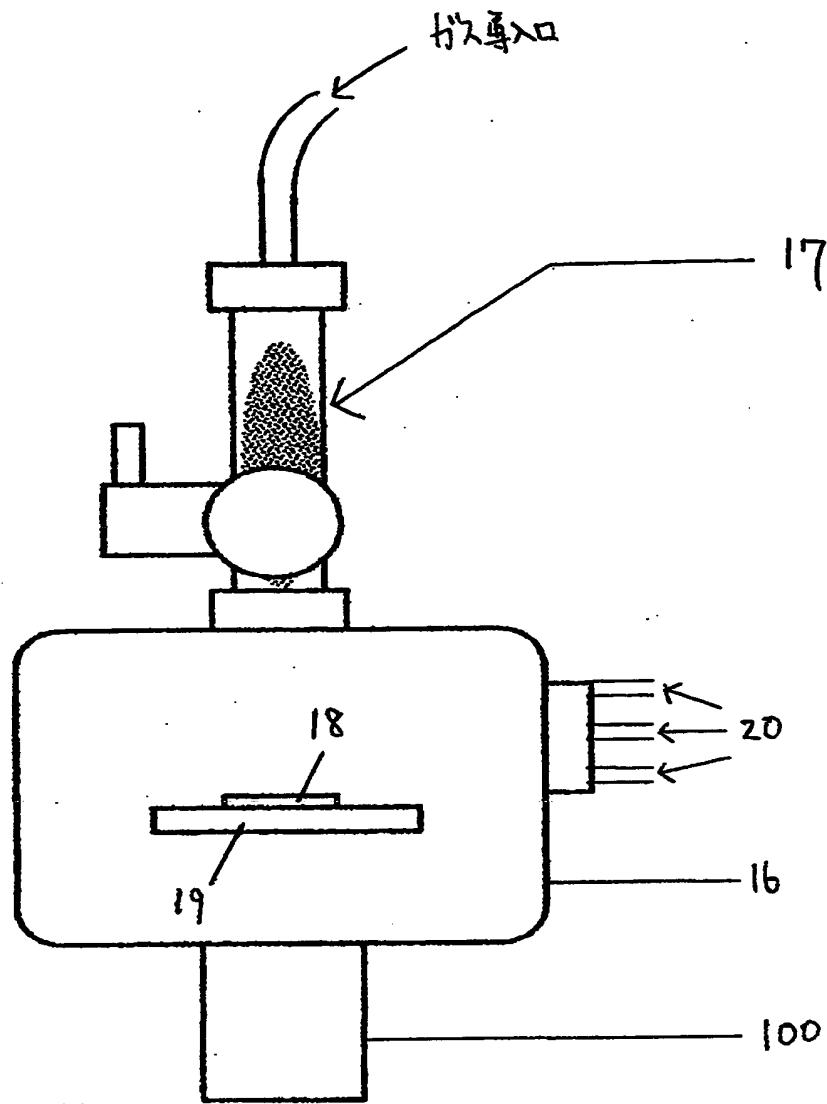
【図3】



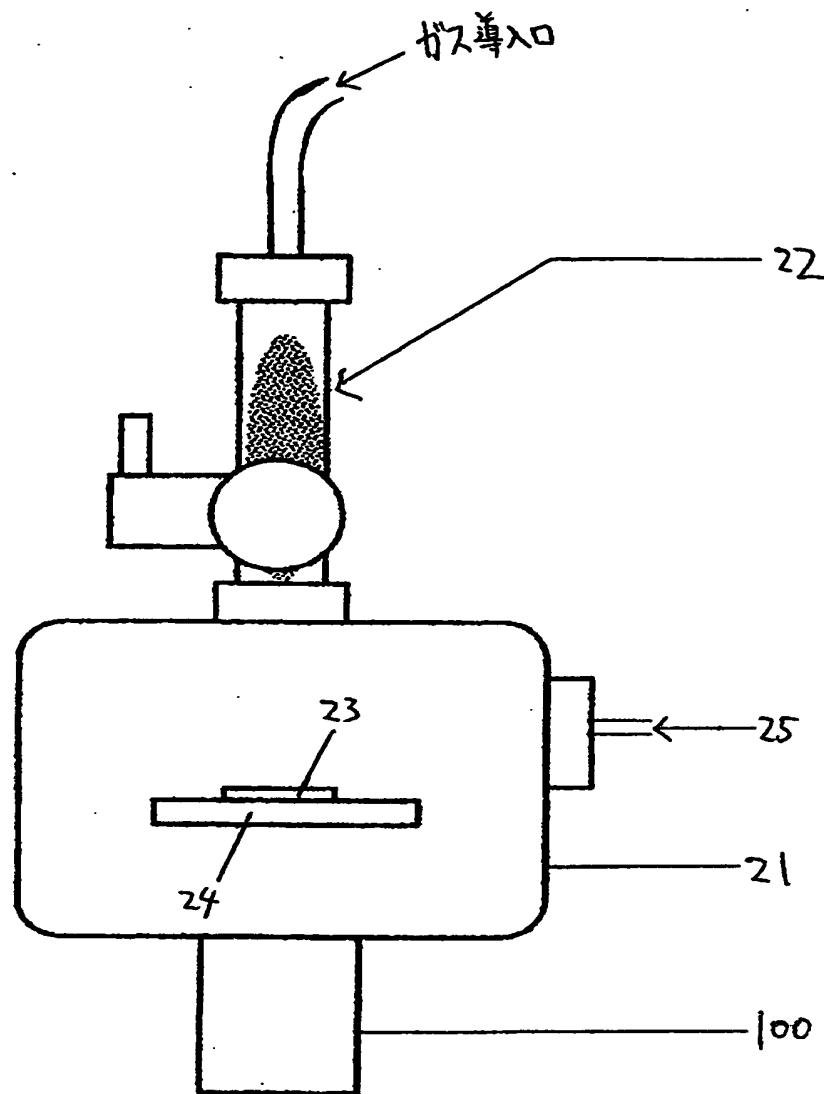
【図4】



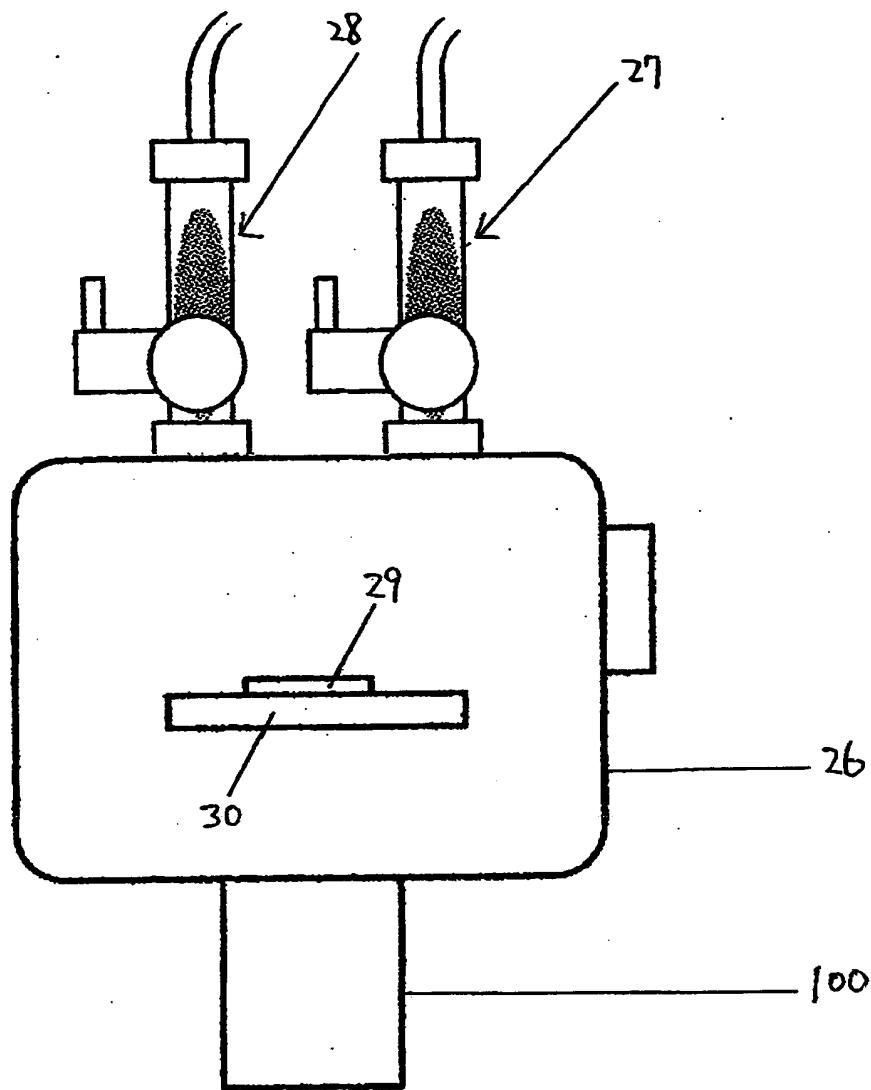
【図5】



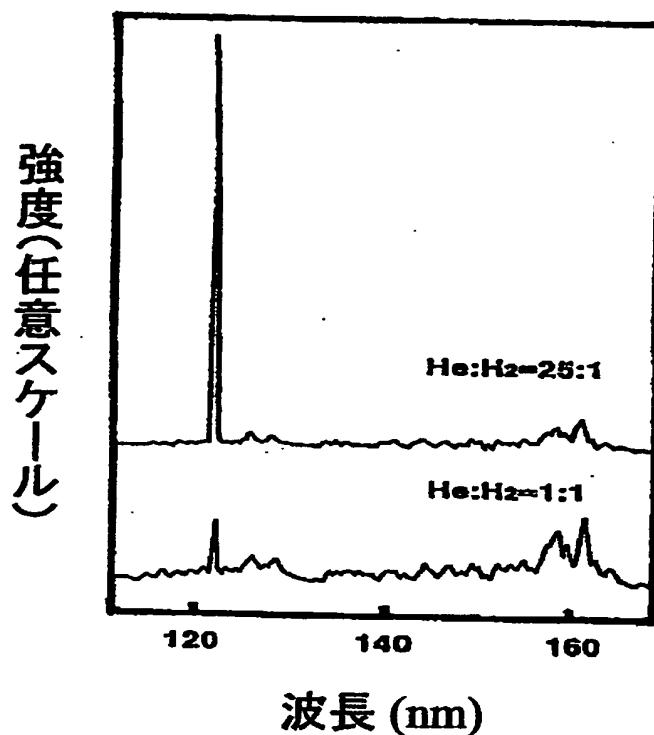
【図6】



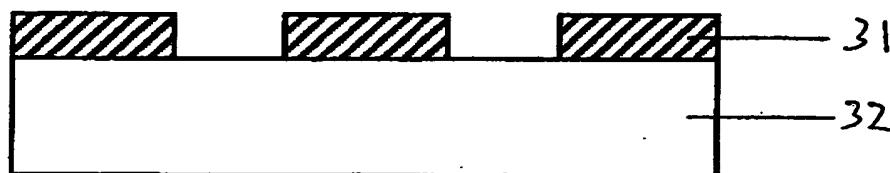
【図7】



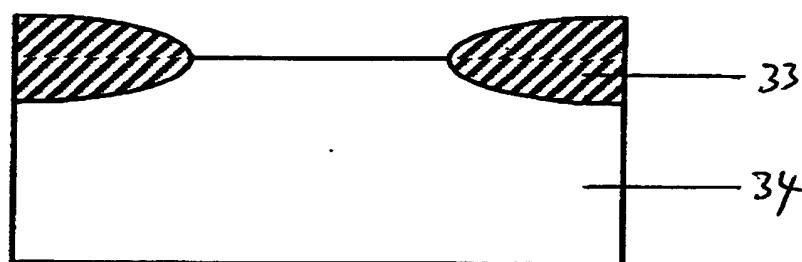
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【課題】 成膜プロセスの低温化を図る。

【解決手段】 複数原子から構成される分子を基板上に堆積、もしくは基板原子と反応させて化合物を作製する成膜プロセスにおいて、分子の原子状化に必要なエネルギーよりも高い準安定エネルギー準位を有する不活性ガスと分子との混合ガス雰囲気中でプラズマを発生させ、成膜前にあらかじめ分子を原子状に解離させる。その結果、基板上での分子の解離が不要となり、成膜プロセスを低温化できる。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人  
【識別番号】 598058667  
【住所又は居所】 東京都中央区佃2-2-11-3509  
【氏名又は名称】 上野 智雄

出願人履歴情報

識別番号 [598058667]

1. 変更年月日 1998年 3月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区佃2-2-11-3509

氏 名 上野 智雄